

## A titrimetriás Na-tetrafenilborátos (Kalignost) és lángfotometriás K-meghatározás alkalmazása műtrágyák vizsgálatára

THAMM FRIGYESNÉ

MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest

A műtrágyák K-tartalmának meghatározására használatos módszereket sok országban szabvány rögzíti. A szabványok főként gravimetrikus — K-perklorát, K-kloroplatinát vagy újabban K-tetrafenilborát mérésén alapuló — módszereket írnak elő. A gravimetrikus eljárások hosszadalmasak, sok laboratóriumi munkát igényelnek. A K-kloroplatinátos meghatározás ezenfelül költséges is, ezért a Pt visszanyerését is el kell végezni, amely a meghatározáshoz szükséges időt még hosszabbítja.

A nagy sorozatok viszonylag gyors megvizsgálására alkalmas lángfotometriás módszert az AOAC-módszerkönyve valamennyi műtrágya vizsgálatára alkalmasnak tartja, míg a magyar szabvány csak a 30%-nál kisebb K-tartalmú kevert műtrágyák vizsgálatánál írja elő, feltehetően a nagyobb K-tartalmú minták töményebb törzsoldatának vizsgálatánál fellépő nagyobb hibaszórás miatt. Munkánk célja annak eldöntése volt, hogy alkalmas-e a lángfotometriás módszer a jelenleg vagy a közeljövőben felhasználásra kerülő K-műtrágyák vizsgálatára [3–5].

### Kísérleti rész

Összehasonlító vizsgálataink céljára az irodalomban talált meghatározási módszerek közül az AOAC módszerkönyvében leírt lángfotometriás és Na-tetrafenilborátos (NaTPB) titrimetriás eljárásokat választottuk ki. Mindkét módszert, az előbb említett gravimetrikus eljárásokkal együtt, az AOAC módszerkönyve szabványmódszerként rögzíti. A NaTPB-vel dolgozó titrimetriás módszer alapelve megegyezik a gravimetriás meghatározás alapjával, vagyis a K-t KTPB-csapadék alakjában csapjuk le és a lecsapószer feleslegét titráljuk vissza. A csapadékképződés gyors, a kapott csapadék jól definiált, vízben való oldhatósága igen csekély (míg a K-perkloráté  $10\,000 \times 10^{-5}$  mól/l és a K-kloroplatináté  $1000 \times 10^{-5}$  mól/l, addig a KTPB-é csak  $16 \times 10^{-5}$  mól/l), molekulasúlya pedig nagy, tehát az átszámítási faktor előnyös. A KTPB-csapadék azonban igen finom eloszlású, az üvegedény falán tapad, sőt „felkúszik”, s ezért nehezen vihető át tökéletesen egyik edényből a másikba. Ezenkívül lecsapószer-zárványokat tartalmazhat, melyek a K-mal telített mosófolyadékkal reakcióba lépve újabb KTPB leválásához vezethetnek, s így az eredményeket megnövelhetik. A fentiek miatt előnyösebbnek tartottuk a

módszer titrimetriás változatának bevonását összehasonlító vizsgálatainkba [1, 2, 6].

Az eredeti leírásban szereplő Zephiran-klorid helyett a lecsapószer feleslegének visszatitrálásához először „Zephirol”-t (dimetil-benzil-dodecil-ammóniumklorid) használtunk. Ezen importanyag helyettesítésére megkíséreltük a hazai gyártású „Sterogenol” (cetilpiridiniumbromid) alkalmazását. Előkísérleteink szerint jól egyező eredményeket kaptunk (1. táblázat).

1. táblázat

„Zephirol” és „Sterogenol” titrálóoldatokkal kapott eredmények összehasonlítása

(1) Minta jele	„Zephirol”	„Sterogenol”
	K <sub>2</sub> O%	
R—II.	11,8	11,8
	11,8	11,8
K—IX.	39,0	39,0
	40,0	40,0
12—12—18	18,0	18,0
	18,1	18,2
M—E—VIII.	60,8	60,8
	60,8	60,8
p. a. KCl	63,0	63,1
	62,9	63,0

További módosítás az, hogy az eredeti brómfenolkék indikátor mellett még brómfenolkék és metilnarancs 2 : 1 arányú keverékével is elvégeztük a titrálást. A keverékindikátor esetében élesebb átcsapást észlelünk.

Az AOAC módszerkönyvében leírt lángfotometriás eljárás igen kis mennyiségű (kb. 1,5 g), és igen nagy pontosságú (analitikai mérlegen történő) bemérést ír elő, összetett műtrágyák esetében pedig a jelenlevő anionokat Cl<sup>-</sup>-ra javasolja kicserélni. Egyes káliműtrágyáink nagyfokú szennyezettségét tekintetbe véve a bemért minta mennyiségét a bemérések meggyorsítása, valamint az eredmények reprodukálhatósága érdekében 2,5 g-ra növeltük. Megvizsgáltuk

továbbá az összetett minták vizsgálatánál előírt ioncserélés szükségességét is. Az általunk vizsgált öt összetett műtrágya mintánál „Amberlite IRA 410” ioncserélő gyantán elvégzett ioncseréléssel és anélkül teljesen azonos eredményeket kaptunk.

A lángfotometriás meghatározást Zeiss-féle lángfotométeren (Flammenphotometer, Modell III.) végeztük. Az eredeti törzsoldatot (2,5 g műtrágya/250 ml) a nagy K-koncentráció miatt, mivel a mérés hibája esetenként az 5%-ot is meghaladta, előzetesen hígítani kellett. Ezért megvizsgáltuk, hogy az egylépcsőben (2 ml-t 200 ml-re) vagy a két-lépcsőben (10 ml-t 100 ml-re, majd 20 ml-t 200 ml-re) végzett hígítással követünk-e el nagyobb hibát. Azonos törzsoldatból a 20, 40 és 60%-os K<sub>2</sub>O tartalmú műtrágyáknak megfelelően 4-4 párhuzamos hígítást végeztünk, s ezekből 6 párhuzamos méréssel határoztuk meg a K-tartalmat. A kapott eredmények statisztikai értékelése azt mutatta, hogy

2. táblázat

A hígítás módjának hatása a K-tartalom pontosságára

K <sub>2</sub> O%	x ± se		s%	
	2 lépcsős	1 lépcsős	2 lépcsős	1 lépcsős
20	19,9 ± 0,1	20,0 ± 0,1	1,4	1,4
40	40,0 ± 0,1	40,1 ± 0,1	1,0	0,8
60	59,9 ± 0,1	60,1 ± 0,1	0,5	0,6

a két eljárás gyakorlatilag egyaránt alkalmazható, s mivel az egy-lépcsőben történő hígítás munkaidő megtakarítást jelent, a továbbiakban ezt alkalmaztuk (2. táblázat).

Végül 20 db különböző  $K_2O$ -tartalmú műtrágyát titrimetriásan és lángfotometriásan is megvizsgáltunk és a kapott eredményeket összehasonlítottuk. A vizsgálatoknál 2 párhuzamost mértünk be és az így kapott törzsadatokból ismét 2 párhuzamos mérés segítségével határoztuk meg a  $K$ -tartalmat mindkét módszer esetében. A kapott eredmények összesítése és az elemzési eredmények-

3. táblázat

**A NaTPB-os titrimetriás (I.) és a lángfotometriás (II.) módszer eredményeinek összehasonlítása**

(I) Minta jele	$K_2O$ %			(I) Minta jele	$K_2O$ %		
	I.	II.	II—I		I.	II.	II—I
R—II.	12,0	12,6	+0,6	K—X.	37,8	38,1	+0,3
12-12-18	17,9	18,3	+0,4	K—50	46,6	47,1	+0,5
15-15-15	15,0	15,0	$\pm 0,0$	V—40	39,0	39,1	+0,1
12-12-19	20,1	20,3	+0,2	K—40	40,7	40,7	$\pm 0,0$
B—15-15-15	15,5	15,3	-0,2	St—só	33,8	34,2	+0,4
B—11,7-7,5-17	18,5	18,4	-0,1	857/II.	33,5	34,4	+0,9
K-m-foszfát	17,0	17,1	+0,1	652	41,8	41,3	-0,5
				K-m-foszfát	39,0	38,6	-0,4
a) átlag	16,5	16,7	+0,2		39,0	39,2	+0,2
CV $^{\circ}/_0$	1,5	1,1			0,4	0,5	
$s^2$	0,146	0,053			0,038	0,073	
F	2,75*				1,92		
b) SzD $_{5\%}$			0,65				0,61

(I) Minta jele	$K_2O$ %		
	I.	II.	II—I
M—E—VIII.	60,4	60,3	-0,1
T—M—III.	59,7	59,7	$\pm 0,0$
K—M—I.	60,4	60,7	+0,3
K—L	59,7	59,0	-0,7
K—C	61,0	61,5	+0,5
	60,2	60,2	$\pm 0,0$
	0,3	0,6	
	0,029	0,456	
	15,9		0,76

c) SzD $_{5\%}$  egy-egy minta átlagai között: 1,72

d) CV $^{\circ}/_0$  I. módszer átlagára: 0,5; II. módszer átlagára: 0,7

ből elvégzett biometria számítások (3. táblázat) szerint 5%-os valószínűségi szinten nincs szignifikáns különbség a két módszerrel kapott eredmények közt. Az elemzési eredményekből csoportonként számított  $s^2$ -értékek és az ezekből számított F-próba arra mutat, hogy a 20%  $K_2O$ -tartalmú műtrágyáknál a titrimetriás, míg a 60%  $K_2O$ -t tartalmazó műtrágyáknál a lángfotometriás módszernek nagyobb a szórása, a kapott eredmények azonban vizsgálati céljainknak megfelelnek.

Megállapíthatjuk tehát, hogy bár a lángfotometriás eljárásnál, mint említettük, a  $K$ -tartalom növekedésével a meghatározás hibája is nő, de ez a hiba nem olyan mérvű, hogy gyakorlati célokra nem megfelelő eredmé-

nyeket kapnánk. Az eljárás viszonylagos gyorsasága a módszer használatát célszerűvé teszi.

#### *Az eljárás leírása*

a) K-tartalmú műtrágya törzsoldatának elkészítése:

A műtrágya mintából porcelán dörzscsészében való elporítás után cg-os gyorsmérlegben 2,5 g-ot mérünk be 250 ml-es mérőlombikokba. 50 ml 4%-os ammóniumoxalát oldatot és 125 ml deszt. vizet adunk hozzá, majd homokfürdőn 30 percen át forraljuk. Kismértékű lehűlés után 5 ml 1 : 1  $\text{NH}_4\text{OH}$ -val meglágósítjuk, teljes lehűlés után pedig deszt. vízzel jelig töltjük, majd szűrjük.

b) A K-tartalom meghatározása NaTPB-vel titrimetriásan:

Az a) pont szerint elkészített törzsoldatokból a várható K-tartalomtól függően — 50%  $\text{K}_2\text{O}$ -tartalom alatt 50 ml-es mérőlombikba, 50%  $\text{K}_2\text{O}$ -tartalom felett pedig 100 ml-es mérőlombikba — 15–15 ml-t pipettázunk ki, majd 2, ill. 4 ml 20%-os p. a. NaOH-t, 5, ill. 10 ml 37%-os p. a. formalint és a várható K-tartalomtól függően 2%  $\text{K}_2\text{O}$ -ként 1 ml NaTPB-oldatot (1. oldat) és feleslegként még 2 ml-t adunk. Deszt. vízzel jelig töltjük, összerázzuk és 5–10 perces állás után szűrjük.

A szűrletből 25, ill. 50 ml-t pipettázunk ki és 8–9 csepp keverékindikátor (2. oldat) mellett Sterogenol-oldattal (3. oldat) a NaTPB feleslegét visszatitráljuk.

Számítás:

%  $\text{K}_2\text{O}$  a mintában = [adott ml NaTPB-oldat — (a fogyott Sterogenol-oldat ml-einek kétszerese)]  $\times$  F

Az „F” faktort minden alkalommal az adott Sterogenol-oldatra újból meg kell határozni.

1. oldat: NaTPB-oldat és beállítása

24 g NaTPB-t (Na-tetrafenilborát p. a.; „Kalignost”) kb. 800 ml deszt.vízben oldunk, 20–25 g  $\text{Al}(\text{OH})_3$  p. a.-t adunk hozzá, kb. 5 percig keverjük és 1000 ml-es mérőlombikba szűrjük. 2 ml 20%-os NaOH-t adunk hozzá és deszt.vízzel feltöltjük. 48 óráss állás után újból szűrjük és KCl-ra állítjuk be a következőképpen: Előzőleg 105 C°-on szárított p. a. KCl-ből 1,2500 g-t 250-es normállombikba mérünk be, kevés deszt.vízben feloldjuk, 50 ml 4%-os ammóniumoxalát oldatot és 5 ml 1 : 1 hígítású  $\text{NH}_4\text{OH}$ -t adunk hozzá, majd deszt. vízzel jelig töltjük. Ezt az oldatot a mintáktól eltérően nem kell melegíteni. Az így elkészített oldatból 15 ml-t pipettázunk egy 50 ml-es mérőlombikba, 2 ml 20%-os NaOH-t, 5 ml 37%-os formalint és 17 ml NaTPB-oldatot adunk hozzá. Jelig feltöltjük, összerázzuk és 5–10 perces állás után leszűrjük. A szűrletből 25 ml-t veszünk ki és 8–10 csepp indikátor (2. oldat) hozzáadása után a NaTPB feleslegét Sterogenol-oldattal (3. oldat) visszatitráljuk. 3–5 párhuzamos meghatározást végzünk.

Az „F” faktort a következőképpen számítjuk ki:

$$F = \frac{31,585}{17 - 2(\text{fogyott ml} \times f_{\text{ster.}})}$$

2. oldat: Keverékindikátor

0,04%-os brómfenolkék indikátor: 40 mg tetrabrómfenolszulfotaleint 3 ml n NaOH-ban oldunk és deszt. vízzel 100 ml-re töltjük fel.

0,1%-os metilnarancs indikátor: 100 mg dimetilaminoazobenzol-p-szulfonsavas-Na-t deszt. vízben oldunk és 100 ml-re töltjük fel.

Végül a brómfenolkék és metilnarancs oldatokat 2 : 1 arányban elegyítjük.

3. oldat: Sterogenol-oldat és beállítása

Gyógyszertári (10%-os) Sterogenol-oldatból 25 ml-t deszt.vízzel 500 ml-re hígítunk.

Beállítás: 1 ml NaTPB-oldathoz (1. oldat) 20–25 ml deszt. vizet, 1 ml 20%-os NaOH-t, 2,5 ml 37%-os formalint, 1,5 ml 4%-os ammóniumoxalátot és 8 csepp keverék-

indikátort (2. oldat) adunk és Sterogenol-oldattal (3. oldat) átesapásig titráljuk. 3—5 párhuzamos meghatározást végzünk.

Számítás:

$$f_{\text{ster.}} = \frac{1}{\text{fogyott ml}}$$

c) K-tartalom meghatározása lángfotometrián:

Az a) pont alatt elkészített törzsoldatból 2 ml-t 200 ml-es mérőlombikokba pipettázunk és deszt. vízzel jelig töltjük. A hígított oldatokból lángfotometrással határozzuk meg a K-tartalmat.

A meghatározáshoz kalibrációs görbét készítünk, melyet minden egyes méréssorozathoz felvesszünk. A görbe felvételéhez 1 mg/ml  $K_2O$ -tartalmú  $KCl$ -törzsoldatot készítünk, melyből 10—70%  $K_2O$ -tartalomnak megfelelő tagokat hígítunk.

### Összefoglalás

K-műtrágyák hatóanyagtartalmát titrimetrián Na-tetrafenilboráttal és lángfotometrián határoztuk meg.

Az AOAC módszerkönyvében leírt titrimetriás eljárással szemben visszaitráláshoz Sterogenol-oldatot és brómfenolkék-metilnarancs keverékindikátort használtunk. A lángfotometriás meghatározásokat a titrimetriás vizsgálatokhoz előkészített törzsoldatból 100-szoros hígítás után végeztük el.

Végül 20 ismert  $K_2O$  tartalmú műtrágyamintát mindkét eljárással megcselezünk. A kapott eredményekből és az ezekkel elvégzett biometria számításokból (3. táblázat) látható, hogy a gyakorlatban viszonylag rövid munkaidő-ráfordítással jó eredményeket kaptunk a lángfotometriás eljárással különböző összetételű K-műtrágyák esetében is.

### Irodalom

- [1] FLASCHKA, H. & BARNARD JR., A. J.: Tetraphenylboron (TPB) as an Analytical Reagent in: *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*. Vol. I. 1—118. p. New York. 1960.
- [2] FORD, O. W.: The Determination of Potassium in Fertilizers Containing Organic Materials by the Sodium Tetraphenyl Boron Method. *J. Ass. off agric. Chem. Wash.* **45**. 50—52. 1961.
- [3] Káliműtrágyák vizsgálata. MSZ 5990-69.
- [4] Official Methods of Analysis of the AOAC. 9th Ed. Washington. 1960.
- [5] Prüfung von Kalidüngemitteln. TGL 3932. DDR-Standard.
- [6] SCHALL, E. D.: Volumetric Determination of Potassium. *Anal. Chem.* **29**. 1044—46. 1957.

Érkezett: 1971. május 5.

## Determination of the Potassium Content of Fertilizers by Titrimetric Sodium Tetraphenylborate (Kalignost) and Flame-Photometric Methods

B. THAMM

Research Institute of Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest

### Summary

The potassium content of fertilizers was determined by titrimetric sodium tetraphenylborate and flame-photometric methods.

The procedures described in the „Official Methods of Analyses of the AOAC” (4) were modified as follows: „Sterogenol” (0,5% solution of cetylpyridiniumbromid) was used for the back titration and a 2 : 1 mixture of bromophenol blue and methylorange for the end point indication. The flame-photometric determination was done from the same fertilizer solutions (1%) prepared for the titrimetric determination, after a 100 times dilution.

20 samples of different single and combined fertilizers, the  $K_2O$ -content of which was between 15–60 per cents, were analysed by both methods. The data obtained were statistically analysed (Table 3). The coefficient of variance (CV) for the titrimetric method (I.) was 0.5% and for the flame-photometric method (II.) it was 0.7%. Consequently, the less time-consuming flame-photometric method gave appropriate results for practical purposes.

Table 1. Comparison of data obtained by titration with „Zephirol” and „Sterogenol”. (1) Signs of samples.

Table 2. Influence of the way of dilution on the accuracy of the potassium content determination.

Table 3. Comparison of data obtained by the titrimetric sodium tetraphenylborate (I) and the flame-photometric (II) method. (1) Signs of the samples. a) mean. b)  $LSD_{5\%}$ . c)  $LSD_{5\%}$  between the averages of the single samples. d)  $CV\%$  for method I and method II

## Bestimmung des Kaliehaltes von Mineräldüngern mit der titrimetrischen Na-tetraphenylborat (Kalignost) bzw. mit der flammenphotometrischen Methode

B. THAMM

Forschungsinstitut für Bodenkunde und Agrarkulturchemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

### Zusammenfassung

Das in dem Methodenbuch [4] der AOAC beschriebene Verfahren wurde in folgender Weise geändert: zum Zurücktitrieren wurde „Sterogenol” (0,5%ige Lösung von Cetylpyridiniumbromid) und zur Feststellung des Endpunktes 2 : 1 Bromphenolblau-Methylorange angewendet. Die flammenphotometrischen Bestimmungen wurden aus den zur titrimetrischen Methode vorbereiteten 1%-igen Mineräldüngerlösungen nach 100facher Verdünnung durchgeführt.

Zum Vergleich wurden 20 Ein- sowie Mehrnährstoffdünger ( $K_2O$ -Gehalt 15–60%) untersucht. Die erhaltenen Daten wurden einer statistischen Auswertung unterworfen (Tab. 3.) und es konnte festgestellt werden, dass die relative Fehlerstreuung ( $CV\%$ ) bei der titrimetrischen (I.) Methode 0,5%, bei der flammenphotometrischen (II.) Methode 0,7% beträgt. In der Praxis kann man also mit der letzteren Methode in relativ kurzer Arbeitszeit entsprechende Ergebnisse erhalten.

Tab. 1. Vergleich der Ergebnisse der Titrationen mit „Zephirol” und „Sterogenol”. (1) Zeichen der Proben.

Tab. 2. Einfluss der Art der Verdünnung auf die Genauigkeit der Bestimmung.

Tab. 3. Vergleich der Ergebnisse der titrimetrischen Na-tetraphenylborat (I.) und der flammenphotometrischen (II.) Methode. (1) Zeichen der Probe. a) Mittelwert. b)  $GD_{5\%}$ . c)  $GD_{5\%}$  zwischen den Mittelwerten der einzelnen Proben. d)  $CV\%$  für Methode I.;  $CV\%$  für Methode II.

# Определение содержания калия в калийных минеральных удобрениях методом титрования Na-тетрафенилборатом и пламенным фотометром

Б. ТАММ

Научно-исследовательский институт почвоведения и агрохимии А. Н. Венгрии, Будапешт

## Резюме

В калийных минеральных удобрениях содержание действующих начал определили методом титрования Na-тетрафенилборатом и на пламенном фотометре.

Модифицируя метод титрования, описанный в методическом пособии АОАС, для обратного титрования использовали индикаторную смесь раствора Стерогеола (5%-ый раствор цетилпиридинийбромида) и бромфенола синего- метилоранж (в смеси 2:1). Для фотометрирования использовали основной раствор (1%-ый) приготовленный для титрования, при 100 кратном разбавлении.

Двумя методами изучали 20 известных, содержащих 15—60%  $K_2O$ , простых и сложных удобрений. Используя полученные данные, провели биометрические расчеты (Таблица 3), на основании которых сделали заключение, что относительная ошибка метода титрования (Метод I) составляет 0,5%, метода фотометрирования (Метод II) — 0,7%. Таким образом определяя содержания калий методом пламенного фотометра мы получаем достоверные результаты с меньшей затратой рабочего времени.

Табл. 1. Сравнение результатов определения содержания калия в калийных минеральных удобрениях, проведенных титрованием растворами «Зефирол» и «Стерогеол». (1) Обозначение образца.

Табл. 2. Влияние разбавления на точность определения содержания калия.

Табл. 3. Сравнение методов титрования раствором Na-тетрафенилбората (I) и фотометрирования (II). (1) Обозначение образца. а) среднее, б) НСР 5%. с) НСР 5% между средними одного-одного образца. д) Вариационный коэффициент для средних величин I метода и для II метода.